

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-268919

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 41/04		7419-4H	C 0 7 B 41/04	
B 0 1 J 21/10			B 0 1 J 21/10	X
C 0 7 C 41/03			C 0 7 C 41/03	
43/11		7419-4H	43/11	
43/205		7419-4H	43/205	B
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-94417

(22)出願日 平成7年(1995)3月28日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 浜 逸夫

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 岡本 貴弘

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 笹本 久

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74)代理人 弁理士 白村 文男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性水素を有する化合物のアルキレンオキサイド付加物の製造方法

(57)【要約】

【構成】  $n\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  で示される水酸化アルミニウム・マグネシウムを焼成活性化して得られた  $\text{Al} \cdot \text{Mg}$  複合酸化物触媒の存在下に、活性水素を有する有機化合物（例えば高級アルコール、アミンなど）とアルキレンオキサイドとを反応させてアルキレンオキサイド付加物を製造する。

【効果】 高活性で反応を進行させることができ、しかもアルキレンオキサイド付加モル分布が非常に狭いアルキレンオキサイド付加物が得られる。触媒分離工程への負荷が低減されることによって効率的に触媒分離が可能となり、工業的に安価にアルキレンオキサイド付加物が製造できる。大きな速度で反応が進行して反応時間が短くなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の化 1 の一般式 (I) で示される水酸化アルミニウム・マグネシウムを焼成活性化して得られた A1・Mg 複合酸化物触媒の存在下に、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキサイドとを反応させることを特徴とする、アルキレンオキサイド付加物の製造方法。

## 【化 1】



(n, m: 正数)

【請求項 2】 活性水素を有する有機化合物が、アルコール、脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪アミン、アルキルフェノール、グリコールエーテル、ポリアルキレングリールの群から選ばれる化合物である請求項 1 に記載のアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【請求項 3】 アルコールが炭素数 2～30 の直鎖あるいは分岐をもった一般あるいは二級アルコールおよびそれらの混合物である請求項 2 に記載のアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【請求項 4】 アルコールが、炭素数 6～24 の一級アルコールおよびこれらの混合物である請求項 2 に記載のアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【請求項 5】 脂肪酸が、炭素数 8～22 の脂肪酸またはこれらの混合物である請求項 2 に記載のアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【請求項 6】 グリコールエーテルがエチレングリコールの炭素数 1～6 のモノアルキルエーテルである請求項 2 に記載のアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【請求項 7】 水酸化アルミニウム・マグネシウムを示す一般式 (I) において、n が 1～3 である請求項 1 に記載のアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【請求項 8】 水酸化アルミニウム・マグネシウムを焼成活性化する際の焼成温度を 200～1000℃とする請求項 1 に記載のアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水酸化アルミニウム・マグネシウムを焼成活性化して得られる A1-Mg 複合酸化物をアルコキシ化触媒として用いて、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキサイドとからアルキレンオキサイド付加物を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】活性水素を有する有機化合物のアルキレンオキサイド付加物は、例えば、溶剤、界面活性剤、及び種々の化学品原料として用いられている。特にアルコール、脂肪酸、アミンあるいはアルキルフェノールなどをエトキシ化および／あるいはプロポキシ化した化合物は、非イオン界面活性剤として広範な用途に利用されて

いる。

【0003】中でも、狭いアルキレンオキサイド付加モル分布をもつアルキレンオキサイド付加物は、広い分布をもつアルキレンオキサイド付加物に比較して、多くの利点を有している。例えば、狭いエチレンオキサイド付加モル分布をもつアルコールエトキシレートは、以下の利点を有する。

- ・残存未反応アルコール量が少ない為、異臭がない。
- ・曇点が高い。
- ・水への溶解性が高く、水溶液のゲル化領域が狭い。
- ・流動点が低い。
- ・界面張力低下能が大きい。
- ・優れた起泡力、浸透力、可溶化力、洗浄力を示す。

【0004】狭いアルキレンオキサイド付加モル分布をもつアルキレンオキサイド付加物を得る方法としては、例えば、ルイス酸やフリーデルクラフツ触媒のような酸触媒を用いる方法が知られているが、この方法では、その分布は充分な狭さを有しておらず、なおかつジオキサン、ジオキソラン又はポリアルキレングリコールのような不所望な副生物が多量に生成し、また、金属に対する腐食性が強いなど、工業用触媒として不利な性質を多く有する。

【0005】そこで、副反応を伴うことなく、アルキレンオキサイド付加モル分布を狭くするアルキレンオキサイド付加物の製造方法として、下記のような方法が提案されている。

【0006】1) USP4, 239, 917 号: 酸化バリウムをエトキシ化触媒とし、アルカノールにエチレンオキサイドを反応させることにより、狭い付加モル分布をもったエチレンオキサイド付加物を製造する。

2) 特開昭 58-189128 号公報: カルシウム及び／又はストロンチウムの塩基性塩とリン酸等の助触媒の存在下、活性水素化合物とアルキレンオキサイドを反応させることにより、狭い付加モル分布をもったアルキレンオキサイド付加物を製造する。

【0007】3) 特開平 1-164437 号公報: アルミニウム等の金属イオンを添加した酸化マグネシウムを触媒として、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキサイドから狭い付加モル分布をもったアルキレンオキサイド付加物を製造する。

4) 特開平 2-71841 号公報: 焼成ハイドロタルサイトを触媒とし、活性水素化合物とアルキレンオキサイドから、狭い付加モル分布をもったアルキレンオキサイド付加物を製造する。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法は、いずれも副生物が少なくかつ狭いアルキレンオキサイド付加モル分布をもつが、不均一系触媒である為、反応生成物から触媒を分離する為の触媒分離工程（例えば濾過等）が必要となる。この触媒分離工程を効率化し、アルキレ

ンオキサイド付加物のコストダウンを計ることは、実用上、大変重要なことである。

【0009】触媒分離工程を効率化する手段は、幾つか考えられるが、本発明者らは触媒をより高活性化し、反応時の触媒使用量を微量化することによって、触媒分離工程の負荷を低減し、同工程の効率化を計ることとした。

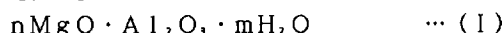
【0010】また、高活性化された触媒を用いれば、単位時間・単位触媒当たりのアルキレンオキシサイドの付加量が増加するので、同量の通常の触媒を用いた場合に比較して、反応時間を短縮化することもできる。すなわち本発明の目的は、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキシサイドから狭いアルキレンオキシサイド付加モル分布をもつアルキレンオキシサイド付加物を製造する方法において、より高い触媒活性をもった触媒を提供することによって、狭いアルキレンオキシサイド付加モル分布をもち、かつ安価なアルキレンオキシサイド付加物を製造することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のアルキレンオキシサイド付加物の製造方法は、下記の化2の一般式(1)で示される水酸化アルミニウム・マグネシウムを焼成活性化して得られたA1・Mg複合酸化物触媒の存在下に、活性水素を有する有機化合物とアルキレンオキシサイドとを反応させることを特徴とする。

【0012】

【化2】



(n, m: 正数)

【0013】本発明の製造方法によれば、生成物のアルキレンオキシサイド付加モル分布が狭く、しかも、使用触媒の触媒活性は、例えば従来の焼成ハイドロタルサイトと比べて約2倍の活性を示すことから、反応時の触媒使用量の微量化による触媒分離工程における負荷の低減、あるいは反応時間の短縮が可能となり、工業的に非常に有利となる。

【0014】本発明の焼成水酸化アルミニウム・マグネシウム触媒が高い触媒活性を示す理由としては、焼成前の水酸化アルミニウム・マグネシウムが、ハイドロタルサイト等に比べて極度に不定な結晶構造をもつことによって、その焼成生成物である焼成水酸化アルミニウム・マグネシウム触媒が非常に大きな比表面積をもつことなどが考えられる。

【0015】

【発明の実施態様】本発明で用いられる活性水素を有する有機化合物としては、アルコキシ化され得るものならばどのようなものでも良いが、アルコール、脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪アミン、アルキルフェノール、グリコールエーテル、ポリアルキレングリコールおよびそれらの2種以上の混合物が好適に用いられる。代表的なものを例示すると、以下の通りである。

【0016】アルコールとしては、飽和または不飽和の炭素数2~30の一級または二級アルコールが好ましく、より好ましくは炭素数6~24の一級アルコールである。脂肪酸としては、炭素数8~22の脂肪酸、例えば、ヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、ひまわり油、菜種油、魚脂、牛脂などから脂肪分解によって得られる飽和または不飽和の直鎖脂肪酸(例:カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、ステアリン酸)およびその混合物を好適に用いることができる。

【0017】ヒドロキシ脂肪酸としては、天然または合成ヒドロキシ脂肪酸、特に、炭素数16~22個を含むもの例えばリシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸などが好ましい。脂肪酸アミドとしては、飽和または不飽和の直鎖脂肪酸とアンモニアまたは第一級脂肪族アミンとの反応誘導体が好適である。脂肪アミンとしては、飽和および不飽和の直鎖脂肪酸または対応する脂肪族アルコールのニトリルから得られる第一級脂肪アミンが好適である。

【0018】アルキルフェノールとしては、モノー、ジー、トリアルキルフェノール、特に、アルキル基中に炭素数4~12個を含むものが好適である。グリコールエーテルとしては、エチレングリコールの炭素数1~6のモノアルキルエーテルが例示される。ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールが代表的であり、平均重合度は2~2000が好ましい。

【0019】一方、本発明で用いられるアルキレンオキシサイドとしては、炭素数2~8のものが好ましく、特に炭素数2~3のエチレンオキシサイドおよびプロピレンオキシサイドが好ましい。本発明で用いられる触媒は、下記化3の一般式(1)で表わされる水酸化アルミニウム・マグネシウム(水酸化アルミニウム・水酸化マグネシウム共沈物と同じ)を焼成によりA1-Mg複合酸化物として活性化した高活性触媒である。

【0020】

【化3】



(但し、n, m: 正数)

nおよびmは正数であり特に限定されないが、nは、1~3が好適であり、特に2.5程度が特に好適に利用し得る。焼成温度は200~1000℃が好ましく、より好ましくは300~800℃である。

【0021】本発明の固体触媒を用いるアルコキシ化反応は通常の操作手順および反応条件の下で容易に行うことができる。反応温度は好ましくは80~230℃、より好ましくは120~200℃、最も好ましくは160~180℃である。反応圧力は反応温度にもよるが、好ましくは0~20atm、より好ましくは2~8atmである。触媒の使用量は、反応に供されるアルキレンオ

キサイドとアルコール等の出発原料のモル比によっても変わるが、通常はアルコール等出発原料の0.05~20重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0022】反応操作は、例えばオートクレーブ中にアルコール等の出発原料とその触媒を仕込み、窒素置換後に所定の温度・圧力条件下でアルキレンオキサイドを導入して反応させる。また、触媒分離の方法は特に限定されないが、反応後、反応生成物を冷却し、例えば、低粘度化のための水や濾過助剤（珪藻土、セルロース系助剤、活性白土等）を添加し、触媒を濾別する等の方法が考えられる。本発明の製造方法で得た生成物は本質的に中性であり、従って、酸やアルカル添加によって中和する必要はない。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明によれば、活性水素を有する化合物とアルキレンオキサイドとの付加重量反応において、特定のAl-Mg複合酸化物からなるアルコキシ化触媒を用いることにより、高活性で反応を進行させることができ、しかもアルキレンオキサイド付加モル分布が非常に狭いアルキレンオキサイド付加物が得られる。

【0024】本発明で用いるアルコキシ化触媒が高活性であるため、少量の触媒使用量でアルキレンオキサイドの付加重合反応が進行するので、触媒分離工程への負荷が低減されることによって効率的に触媒分離が可能となり、工業的に安価にアルキレンオキサイド付加物が製造できる。また、触媒活性が高いため、従来量の触媒で反応を行なうと、大きな速度で反応が進行して反応時間が短くなることから、同様に、工業的に安価にアルキレンオキサイド付加物を製造できる。

#### 【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例を示し、本発明をより詳細に説明する。

##### 実施例1

2.5MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・mH<sub>2</sub>Oなる化学組成の水酸化アルミニウム・マグネシウム（協和化学製、キョワード300）25gを500℃で3時間焼成活性化して、17gの本発明のAl-Mg複合酸化物触媒粉末を得た。次に、オートクレーブ中にラウリルアルコール400gおよび上記触媒1.2g（0.3重量%対アルコール）を仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換した後、攪拌しながら昇温した。次いで、温度を180℃、圧力を3atmに維持しながら、エチレンオキサイド（EO）663gを導入し、反応を行った。触媒活性は11.3（g-EO/（min・g-cat））であった。続いて熟成後、反応液を80℃に冷却した。水188gおよび濾過助剤として活性白土、珪藻土をそれぞれ3.8g添加した後、触媒を濾別した。このようにして得られたエトキシレートのEO付加モル分布を図1に示す。図1において、縦軸はエトキシレートの重量に対す

る各エトキシレート成分の重量%を示し、横軸はEO付加モル数を示す。

#### 【0026】比較例1

Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>Oなる化学組成のハイドロタルサイト（協和化学製、キョワード500）25gを500℃で3時間焼成活性化して14.5gの触媒粉末を得た。触媒に上記焼成ハイドロタルサイトを用いた以外は、実施例1と全く同様の方法でエトキシ化反応を行った。触媒活性は6.2（g-EO/（min・g-cat））であった。

#### 【0027】実施例2

実施例1と同様の水酸化アルミニウム・マグネシウム25gを300℃で3時間焼成活性化して、19gの本発明のAl-Hg複合酸化物触媒粉末を得た。次に、オートクレーブ中にラウリルアルコール400gおよび上記触媒1.2g（0.3重量%対アルコール）を仕込み、実施例1と全く同様の方法でEO663gを導入してエトキシ化反応を行い、平均EO付加モル数7.0のアルコールエトキシレートを得た。この時の触媒活性は14.1（g-EO/（min・g-cat））であった。

#### 【0028】実施例3

オートクレーブ中にDIADOL-13（直鎖、分岐の混合物からなる合成のC<sub>13</sub>アルコール、三菱化学社製）400gを仕込み、実施例1と全く同様の方法でEO611gを導入し、反応を行った。触媒活性は10.8（g-EO/（min・g-cat））であった。次に、実施例1と同様の方法で触媒を濾別して、平均EO付加モル数7.0のアルコールエトキシレートを得た。このようにして得られたエトキシレートのEO付加モル分布を図2に示す。

#### 【0029】実施例4

オートクレーブ中にラウリン酸400gと実施例1で得た触媒を1.2gを仕込み、実施例1と全く同様の方法でEO617gを導入し、反応を行った。次いで触媒を濾別して、平均EO付加モル数7.0のラウリン酸エトキシレート1017gを得た。

#### 【0030】実施例5

オートクレーブ中に平均分子量400のポリエチレングリコール400gと実施例1で得た触媒を1.2gを仕込み、実施例1と全く同様の操作でEO600gを導入し、反応を行った。次いで触媒を濾別して、平均分子量1000のポリエチレングリコール1000gを得た。

#### 【0031】実施例6

オートクレーブ中にn-ドデシルアミン300gと実施例1で得た触媒を0.9gを仕込み、実施例1と全く同様の操作でEO500gを導入し、反応を行った。次いで触媒を濾別することによって、平均EO付加モル数7.0のEO付加物800gを得た。

## 【0032】実施例7

オートクレープ中にブチルセロソルブ750gと実施例1で得た触媒を2.1gを仕込み、反応温度を180℃、圧力を3.5atmに維持しながら、プロピレンオキサイド(PO)737gを導入し、反応を行った。次に反応液を110℃に冷却し、30min減圧下で生成物中に微量残存しているPOを留去し、続いて、実施例1と同様の方法で触媒を濾別し、アルキレングリコールモノブチルエーテル1487gを得た。

## 【0033】実施例8

オートクレープ中に12-ヒドロキシステアリン酸400gと実施例1で得た触媒1.2gを仕込み、実施例1と全く同様の方法で、EO 410gを導入し、反応を行った。次いで触媒を濾別し、平均EO付加モル数7.0のEO付加物810gを得た。

## 【0034】実施例9

\* オートクレープ中にラウリルアミド400gと実施例1で得た触媒を1.2gを仕込み、実施例1と全く同様の方法で、EO 620gを導入し、反応を行った。次に、実施例1の同様の方法で触媒を濾別し、平均EO付加モル数7.0のEO付加物1020gを得た。

## 【0035】実施例10

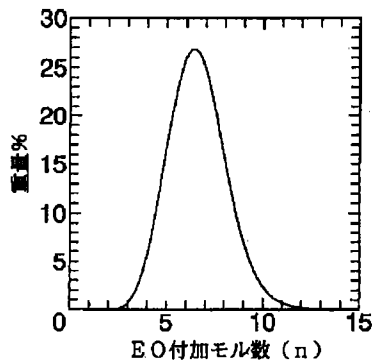
オートクレープ中にイソオクチルフェノール200gと実施例1で得た触媒0.6gを仕込み、実施例1と全く同様の方法で、EO 447gを導入し、反応を行った。次いで触媒を濾別し、平均EO付加モル数10のイソオクチルフェノールエトキシレート647gを得た。

## 【図面の簡単な説明】

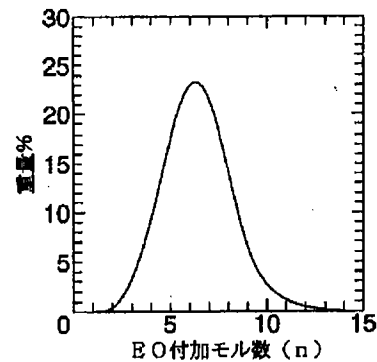
【図1】実施例1で得られたエチレンオキサイド(EO)付加物のEO付加モル数分布を示すグラフである。

【図2】実施例2で得られたエチレンオキサイド(EO)付加物のEO付加モル数分布を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 67/26			C 07 C 67/26	
69/24			69/24	
69/732		9546-4H	69/732	Z
213/04			213/04	
217/08			217/08	
217/50			217/50	
231/12			231/12	
233/18			233/18	
C 08 G 65/28	NQP		C 08 G 65/28	NQP
// C 07 B 61/00	3 0 0		C 07 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 中村 弘史

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内